

PEROVSKITE CATALYST FOR PARTIAL OXIDATION OF NATURAL GAS**Publication number:** JP2004167485**Publication date:** 2004-06-17**Inventor:** BASILE FRANCESCO; FORNASARI GIUSEPPE;
VACCARI ANGELO; DEL GALLO PASCAL; GARY
DANIEL**Applicant:** AIR LIQUIDE**Classification:**

- international: C01G55/00; B01J23/00; B01J23/63; B01J23/76;
B01J23/83; B01J23/89; C01B3/40; C01G55/00;
B01J23/00; B01J23/54; B01J23/76; B01J23/89;
C01B3/00; (IPC1-7): B01J23/89; B01J23/76; C01G55/00

- european: B01J23/00B; B01J23/63; B01J23/83; B01J23/89G2;
C01B3/40

Application number: JP20030385322 20031114**Priority number(s):** EP20020292851 20021115**Also published as:**

EP1419814 (A1)

US2004127351 (A1)

Report a data error here**Abstract of JP2004167485**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst which exhibits high activity and heat resistance even at high temperature and is useful for catalytically oxidizing methane partially.

SOLUTION: This catalyst is a composition consisting essentially of a solid solution of a mixture which contains nickel and/or rhodium and has at least one perovskite crystal structure.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-167485

(P2004-167485A)

(43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int. Cl.⁷

F 1

テーマコード (参考)

B 01 J 23/89

B 01 J 23/89

M

4 G 0 4 8

B 01 J 23/76

B 01 J 23/76

M

4 G 0 6 9

C 01 G 55/00

C 01 G 55/00

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2003-385322 (P2003-385322)
 (22) 出願日 平成15年11月14日 (2003.11.14)
 (31) 優先権主張番号 02292851.9
 (32) 優先日 平成14年11月15日 (2002.11.15)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 595179619
 レール・リキード・ソシエテ・アノニム・
 ア・ディレクトワール・エ・コンセイユ・
 ドゥ・スールベイランス・プール・レテュ
 ード・エ・レクスプロワタシオン・デ・ブ
 ロセデ・ジョルジュ・クロード
 フランス国 7 5 3 2 1 パリ セデ O
 7 ケ ドルセー 7 5
 7 5 Quai d'Orsay 7 5 3
 2 1 Paris Cedex 0 7 F
 rance
 (74) 代理人 100058479
 弁理士 鈴江 武彦
 (74) 代理人 100091351
 弁理士 河野 哲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 天然ガスの部分酸化のためのペロブスカイト触媒

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高温化でも高い活性と耐熱性を示す、メタンの接触部分酸化に有用な触媒を提供する。

【解決手段】 ニッケルおよび／またはロジウム金属を有する少なくとも1種のペロブスカイト結晶構造の混合物の固溶体から本質的になることを特徴とする組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ニッケルおよび／またはロジウム金属を有する少なくとも1種のペロブスカイト結晶構造の混合物の固溶体から本質的になることを特徴とする組成物。

【請求項2】

一般式 (I) :



(式中、

AおよびA'は異なり、ランタノイドもしくはアクチノイド族またはメンデレーエフの元素の周期表の第IIa族から選択され、

Bは、メンデレーエフの元素の周期表の第IIIb、IVb、Vb、VIb、VIIb、IbおよびIIbならびにVIIIb族の遷移金属群から選択され、

$$0 < x \leq 0.7,$$

$$0 \leq y \leq 0.5,$$

$$0 \leq x + y \leq 0.8,$$

$$0 \leq z \leq 1 \text{ であり、}$$

δ は、ペロブスカイト化合物の電気的中性を得るための酸素の化学量論値を下回る値である)により表される請求項1記載の組成物。

【請求項3】

AおよびA'が、独立に、La、Ce、CaまたはSrから選択される請求項2記載の組成物。

【請求項4】

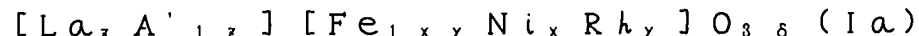
Aが、Laである請求項3記載の組成物。

【請求項5】

Bが、Mn、Fe、CoまたはAlから選ばれる請求項1ないし4のいずれか1項記載の組成物。

【請求項6】

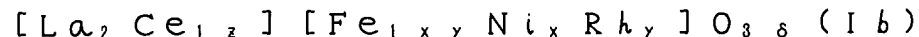
式 (Ia) :



(式中、A'、x、yおよびzおよび δ は式 (I) について定義した通りである) により表される請求項2記載の組成物。

【請求項7】

式 (Ib) :



(式中、x、yおよびzおよび δ は式 (I) について定義した通りである) により表される請求項6記載の組成物。

【請求項8】

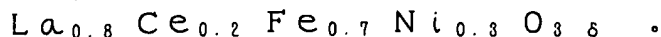
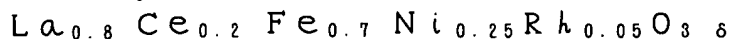
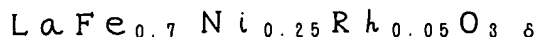
$0 < x \leq 0.5$ である請求項2ないし7のいずれか1項記載の組成物。

【請求項9】

$0 < y \leq 0.25$ かつ $z < 1$ である請求項2ないし8のいずれか1項記載の組成物。

【請求項10】

以下の組成物:



【請求項11】

触媒操作条件が、500から1300℃の範囲および好ましくは600ないし1100℃にある請求項1ないし10のいずれか1項記載の組成物の使用。

【請求項12】

触媒操作条件が、 10^5 Paから 3×10^6 Paの範囲および好ましくは 10^5 Paない

10

20

30

40

50

し 10⁶ Pa にある請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項記載の組成物の使用。

【請求項 13】

触媒操作条件が、いずれかの酸化剤供給物、好ましくは、純粋な酸素、酸素と不活性ガスの混合物、水蒸気、二酸化炭素またはそれらの一部および／またはすべての混合物である請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項記載の組成物の使用。

【請求項 14】

天然ガスおよび／または軽質炭化水素の合成ガスへの部分酸化の触媒として、天然ガスおよび／または軽質炭化水素 ($C_1 - C_4$) の合成ガスへの蒸気改質および／または乾式改質の触媒として、または選択酸化の触媒として、水素化反応の触媒としてまたは脱水素酸化反応の触媒としての請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の組成物の使用。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化水素の部分酸化のための新規の触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

様々の比の水素 (H_2) および一酸化炭素 (CO) の混合物からなる合成ガスへの炭化水素、天然ガスまたはメタンの接触部分酸化が長年にわたって行われてきた。現在のところ工業的プロセスに限定されているが、部分酸化は、また、顕著な放出熱とより小さな反応器の使用のために関心が持たれている。より具体的には、短い滞留時間でのメタンの部分酸化は、今日最も一般的なものとなっている蒸気改質プロセスに対する代替方法を用いる合成ガスを達成する目標である。

20

【0003】

合成ガスは、燃料電池のための供給物または冶金工業の還元雰囲気として用いられ得るが、しかし、それは主として、石油化学および化学工業におけるメタノールおよび中間留分の間接製造のためのメタンの活性化のための重要な段階である。

【0004】

メタンの接触部分酸化の利点は、主として、短い滞留時間でのその強力な発熱特性にある。両方のパラメーターが、多量の外部エネルギーを持ち込むことなく少ない投資経費で合成ガスを製造することを可能とする。

30

【0005】

それにもかかわらず、全酸化反応のこの強力な発熱特性のために、触媒床の温度は、1000℃をはるかに超える温度に達する。

【0006】

したがって、金属の焼結と支持体の耐熱の観点からきわめて安定な触媒についての必要が存在する。

【0007】

さらに、触媒の活性は反応器の熱プロファイルに影響を及ぼすので、それゆえ、均一な反応を阻害し得る反応器中のホットスポットを回避するための注意深い改良が要求される。

40

【0008】

新規なアプローチは、所定の材料の結晶構造に金属を導入する可能性に関し、次いで、「現場で」または水素流の下で金属を還元することにより触媒を活性化することに関する。これは、一部の事例で金属と表面との間に強力な相互作用を発生させることを可能とし、それらの触媒のいくつかはペロブスカイト構造を有する。

【0009】

特許文献 1 は、 $LaCoO_3$ のようなペロブスカイト触媒を用いる一酸化炭素と水素を製造するためのメタンの部分酸化を開示する。

【0010】

特許文献 2 は、メタンまたはメタンを含む気体混合物の部分酸化のための触媒を開示し

50

、その触媒は、好ましくは、カチオン組成として LaFeNi を有するペロプスカイト構造を有する。しかしながら、報告された例では、構造安定性の均衡を取ることはきわめて困難である。一方で、もし還元可能な金属（ Ni および Co ）が多量に存在するならば、構造は、完全に還元され、ペロプスカイト構造は不安定になる。他方、もし還元可能なカチオンが少ない量で存在するならば、触媒活性は貧弱であり、短い滞留時間で機能し得なくなる。

【0011】

特許文献3は、脱水素部分および酸化物ーイオン伝導部分を含む2部分からなる触媒を開示する。

【0012】

特許文献4は、クロムー希土類系触媒の新たなファミリーを用いる一酸化炭素および水素への炭化水素の接触変換のための触媒およびプロセスを開示する。

【特許文献1】米国特許第5,149,516号

【特許文献2】米国特許第5,447,705号

【特許文献3】米国特許第6,110,861号

【特許文献4】WO0160742

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

現在のところ、現存する接触部分酸化プロセスは、希少で経費のかかる多量の触媒を用いることもなく、かつ触媒の過剰なコーキングのような悪影響を被ることもなく、または耐熱性の欠如によるかみしくは機械的な不安定性もしくはさらにその構造の機械的な不安定性による早期の触媒損傷もなく、 CO および H_2 反応生成物の高い選択性ととともに反応ガスの十分に高い変換を提供し得ない。

【0014】

このことが、機械的に安定であり、過剰なコーキング無しに高温条件下で CO および H_2 に対する高いレベルの活性および選択率を保持する新規な触媒の必要が存続しつづける理由である。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者は、本発明の触媒が上記欠点のいくつかを克服することを見出した。

【0016】

したがって、本発明は、ニッケルおよび/またはロジウム金属を有する少なくとも1種のペロプスカイト結晶構造の混合物の固溶体から本質的になることを特徴とする組成物を提供する。

【0017】

上記定義の組成物は、より具体的には、一般式(I)：



(式中、

AおよびA'は異なり、ランタノイドもしくはアクチノイド族またはメンデレーエフの元素の周期表の第IIa族から選択され、

Bは、メンデレーエフの元素の周期表の第IIb、IVb、Vb、VIb、VIIb、IbおよびIIbならびにVIIb族の遷移金属群から選択され、

$$0 < x \leq 0.7,$$

$$0 \leq y \leq 0.5,$$

$$0 \leq x + y \leq 0.8,$$

$$0 \leq z \leq 1 \text{ であり、}$$

δ は、ペロプスカイト化合物の電気的中性を得るための酸素の化学量論値を下回る値である)により表される。

【0018】

10

20

30

40

50

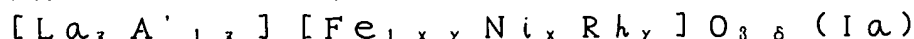
本発明の1つの具体的な側面によれば、AおよびA'は独立に、La、Ce、CaまたはSrから選ばれる。Aは、好ましくはLaである。

【0019】

本発明の別の具体的な側面によれば、Bは、Mn、Fe、CoまたはAlから選ばれる。

【0020】

本発明は、より具体的には、式(Ia)：

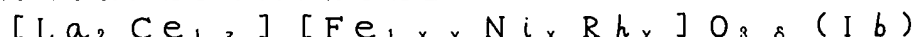


(式中、A'、x、yおよびzおよびδは式(I)について定義した通りである)により表されることを特徴とする組成物に関する。

10

【0021】

式(Ia)により表される化合物の中で、式(Ib)：



(式中、x、yおよびzおよびδは式(I)について定義した通りである)により表されるものが好ましい。

【0022】

本発明の好ましい側面によれば、式(I)(Ia)または(Ib)において、 $0 < x \leq 0.5$ である。

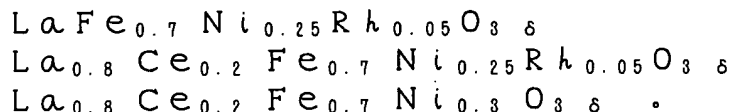
【0023】

本発明の別の好ましい側面によれば、式(I)(Ia)または(Ib)において、 $0 < y \leq 0.25$ かつ $z < 1$ である。

20

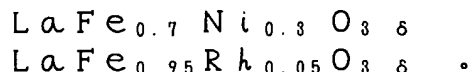
【0024】

本発明はさらに具体的には以下の組成物からなる：



【0025】

一方、比較のために2つの組成が選択された：



30

【0026】

本発明の別の側面によれば、上記定義の組成物は、天然ガスおよび/または軽質炭化水素の合成ガスへの部分酸化の触媒として、天然ガスおよび/または軽質炭化水素(C₂ - C₄)の合成ガスへの蒸気改質および/または乾式改質、および/または選択酸化の触媒として用いられる。

【0027】

軽質炭化水素に関し、より具体的には、2個から4個の炭素原子(C₂ - C₄)を含む炭素鎖を有するものが本発明の範囲内にある。

【0028】

本発明の組成物は、より具体的には、500から1300℃、好ましくは600ないし1100℃の範囲の触媒操作温度条件で、および/または 10^5 Paから 3×10^6 Pa、好ましくは 10^5 Paないし 10^6 Paの範囲の触媒操作圧力条件で作動させられる。

40

【0029】

本明細書で前述の用途では、酸化剤ガス供給物はいずれの種類のものでよい。それは、好ましくは、純粋な酸素、酸素と不活性ガスの混合物、水蒸気、二酸化炭素またはそれらの一部および/またはすべての混合物である。

【0030】

本発明の別の側面によれば、本明細書で上記定義の組成物は、水素化反応または脱水素酸化反応の触媒として用いられる。

【実施例】

50

【0031】

以下の例は本発明を限定することなく本発明を例証する。

【0032】

例1: $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.25}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ (本発明)

5. 3gの $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、4. 6gの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、1. 2gの $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ および0. 83gの10w/w%硝酸Rh溶液を300mlの蒸留水に溶解し、400mlのエチレングリコールに溶解させた7. 7gのクエン酸を含む溶液にゆっくりと滴下する。混合後、得られた溶液を90℃で4時間加熱する。溶液からの水の蒸発は、ソル(マイクロメータサイズのミセルを有するコロイド溶液)の生成をもたらす。この触媒をオープン中で90℃で乾燥させ、次いで、オープン温度を一夜180℃に上昇させる。この工程でゲルが生成し、これを乾燥させる。得られた固体を500℃で4時間、次いで900℃で12時間焼成する。XRDはペロブスカイト立方晶パターンを示し(図1)、焼成後の表面積は、 $8\text{m}^2/\text{g}$ である。図1は、900℃での焼成後の $\text{LaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ 触媒のXRDパターンを示す($\text{M}_x = \text{Ni}_{0.3}$ 、 $\text{Ni}_{0.25}\text{Rh}_{0.05}$ または $\text{Rh}_{0.05}$)。 (○) LaFeMO_3 ペロブスカイト構造。

10

【0033】

例2: $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.25}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ (本発明)

5. 3gの $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、1. 8gの $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、5. 7gの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、1. 5gの $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ および1. 0gの10w/w%硝酸Rh溶液を400mlの蒸留水に溶解し、500mlのエチレングリコールに溶解させた9. 5gのクエン酸を含む溶液にゆっくりと滴下する。混合後、得られた溶液を90℃で4時間加熱する。溶液からの水の蒸発は、ソル(マイクロメータサイズのミセルを有するコロイド溶液)の生成をもたらす。この触媒を90℃のオープン中で乾燥させ、次いで、オープン温度を一夜180℃に上昇させる。この工程で、ゲルが生成し、これを乾燥させる。得られた固体を500℃で4時間、次いで、900℃で12時間焼成する。XRDは、ペロブスカイト立方晶パターンおよび CeO_2 相の反映(reflection)を示す(図2)。焼成後の表面積は $10\text{m}^2/\text{g}$ である。図2は、900℃での焼成後の $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.25}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ 触媒のXRDパターン((+) ABO_3 ペロブスカイト構造、(*) : CeO_2 化合物)を示す。

20

【0034】

例3: $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (比較例)

5. 3gの $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、4. 7gの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、1. 4gの $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ を300mlの蒸留水に溶解し、400mlのエチレングリコールに溶解させた7. 7gのクエン酸を含む溶液にゆっくりと滴下する。混合後、得られた溶液を90℃で4時間加熱する。溶液からの水の蒸発は、ソル(マイクロメータサイズのミセルを有するコロイド溶液)の生成をもたらす。この触媒を90℃のオープン中で乾燥し、次いで、オープン温度を一夜180℃に上昇させる。この工程で、ゲルが生成し、これを乾燥する。得られた固体を、500℃で4時間、次いで900℃で12時間焼成する。XRDは、ペロブスカイト立方晶パターン(図1)を示し、焼成後の表面積は、 $8\text{m}^2/\text{g}$ である。

30

【0035】

例4: $\text{LaFe}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ (比較例)

5. 3gの $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、6. 3gの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ および0. 84gの10w/w%硝酸Rh溶液を300mlの蒸留水に溶解し、400mlのエチレングリコールに溶解させた7. 7gのクエン酸を含む溶液にゆっくりと滴下する。混合後、得られた溶液を90℃で4時間加熱する。溶液からの水の蒸発は、ソル(マイクロメータサイズのミセルを有するコロイド溶液)の生成をもたらす。この触媒を90℃のオープンで乾燥させ、次いで、オープン温度を一夜180℃に上昇させる。この工程でゲルが生成し、これを乾燥する。得られた固体を、500℃で4時間、次いで900℃で12時間焼成する。XRDは、ペロブスカイト立方晶パターン(図1)を示し、焼成後の表面積は、 $5\text{m}^2/\text{g}$ である。

40

50

【0036】

例5: $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (本発明)

4.3gの $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、1.4gの $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、4.6gの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、1.4gの $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ を400mlの蒸留水に溶解し、500mlのエチレングリコールに溶解させた9.5gのクエン酸を含む溶液にゆっくりと滴下する。混合後、得られた溶液を90℃で4時間加熱する。溶液からの水の蒸発は、ソル（マイクロメータサイズのミセルを有するコロイド溶液）の生成をもたらす。この触媒を、90℃のオープンで乾燥し、次いで、オープン温度を一夜180℃に上昇させる。この工程で、ゲルが生成し、これを乾燥する。得られた固体を500℃で4時間、次いで900℃で12時間焼成する。XRDは、ペロプスカイト立方晶パターンおよび CeO_2 相の反映（図2）を示す。焼成後の表面積は、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ である。

10

【0037】

同じCPO物質は、固相反応により得ることができる。選ばれる前駆体は、 La_2O_3 、 Fe_2O_3 、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ および 2NiCO_3 、 $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ である。これら酸化物と炭酸塩をアルコールまたは水中で1時間ボール混合する。50℃での乾燥後、混合物を900℃で12時間焼成する。XRDは、ペロプスカイト立方晶パターンおよび CeO_2 相の反映（図2）を示す。焼成後の表面積は、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 未満である。この粉末は、表面積をほぼ8~10 $\text{ m}^2/\text{g}$ まで増加させるために焼成後摩砕し得る。

【0038】

20

例6

例2の触媒を、反応後および1100℃での焼成および反応後XRDにより分析した（図3）。図3は、反応前の900℃および1100℃での焼成後（使用前C9およびC11）並びにCPO試験後（使用済C9およびC11）の $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.25}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ 触媒のXRDパターン（+）： ABO_3 ペロプスカイト構造、（*）： CeO_2 化合物を示す。報告されたXRDは、1100℃での焼成および反応は相組成を変化させないことを示す。全ての事例において、ペロプスカイト構造および CeO_2 側面相（ CeO_2 side phase）が検出されている。これらの分析は、高温（>1000℃）および厳しい反応条件での触媒の安定性を確認する。触媒は、触媒表面上の金属の分散によるNiおよびRh結晶を示さない。

30

【0039】

結果

750℃/時間での N_2 および H_2 の混合物の下での触媒の還元後、当該物質をCPO反応で試験した。還元は、安定のための待機無しに即座に最大の活性の触媒を有し、触媒の一部が酸化されているままであることを回避するために有用である。この活性化時間（活性相が還元条件の下で生成する時間）は、また、メタン/酸素初期混合物について操作している時間中に獲得され得るであろう。

【0040】

試験を、1.50gの粒（20~30メッシュ）が充填された直径8mmの固定床石英製小型反応器内で実施した。試験を、3つの異なる供給条件および2つの異なるオープン温度で大気圧で実施した：500℃および750℃で2/1/20および2/1/4（体積/体積）のメタン/酸素/ヘリウム（滞留時間=0.2秒）ならびに750℃で2/1/1のメタン/酸素/ヘリウム（滞留時間=0.33秒）。反応生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。全ての条件の全ての触媒が全酸素変換を示す。初期温度は、触媒床の先端部でのガス混合物の温度である。最大温度（ T_{max} ）は、触媒床の末端で測定される温度である。

40

【0041】

$\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.25}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ （例1）のCPO試験

例1で調製した触媒、 $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.25}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ を、CPO条件の下で試験する。低温では、触媒の挙動が全燃焼生成物をもたらす。メタン変換率とCOおよび H_2 は

50

、高温（750℃）で大きく高い。触媒は活性化されるために高温を要するからである。

【0042】

試験を、0.2秒の滞留時間で500℃および750℃で2/1/20および2/1/4（体積/体積）のメタン/酸素/ヘリウム、並びに0.33秒の滞留時間で750℃で2/1/1のメタン/酸素/ヘリウムを用いて実施した。

【表1】

ガス混合物 (CH ₄ /O ₂ /He)	初期温度 (°C)	CH ₄ の 変換率 (%)	COの 選択率 (%)	H ₂ の 選択率 (%)	最高温度 (°C)
2/1/20	500	27.2	2.5	5	598
2/1/4	500	54.1	58.9	83.9	733
2/1/20	750	92.4	93.2	90.9	802
2/1/4	750	82.2	91.9	92.9	867

10

【0043】

La_{0.8}Ce_{0.2}Fe_{0.7}Ni_{0.25}Rh_{0.05}O₃（例2）のCPO試験

20

例2で調製された触媒、La_{0.8}Ce_{0.2}Fe_{0.7}Ni_{0.25}Rh_{0.05}O₃を、CPO条件の下で試験する。反応は、希釈された条件で低温で例1に対して触媒活性の増加を示すが、しかし、またより厳しい反応条件でもより大きい。これは、触媒の還元を促進するCeの影響による。

【0044】

試験を、0.2秒の滞留時間で500℃および750℃で2/1/20および2/1/4（体積/体積）のメタン/酸素/ヘリウム、並びに0.33秒の滞留時間で750℃で2/1/1のメタン/酸素/ヘリウムを用いて実施した。

【0045】

触媒の失活は、初期条件（500℃、2/1/20）に戻した後にも観察されない。

30

【表2】

ガス混合物 (CH ₄ /O ₂ /He)	初期温度 (°C)	CH ₄ の 変換率 (%)	COの 選択率 (%)	H ₂ の 選択率 (%)	最高温度 (°C)
2/1/20	500	53.6	30.4	65.8	646
2/1/20	750	93.6	92.9	88	807
2/1/4	750	88	94.4	91.8	880
2/1/1	750	86.9	93.6	91.7	890
2/1/20	*500°C-Ret	55.5	30.8	71.1	640

40

【0046】

*500℃-Retは、全試験の後の第1の試験の結果を確認するために、500℃、2/1/20で実施される試験である。

【0047】

LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O₃（比較としての例3）のCPO試験

50

触媒は、例3で調製された $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ である。この触媒は、Niの不完全な還元により低温および高温で低い活性を示す。試験を、0.2秒の滞留時間で500℃および750℃で2/1/20および2/1/4（体積/体積）のメタン/酸素/ヘリウム、並びに0.33秒の滞留時間で750℃で2/1/1のメタン/酸素/ヘリウムを用いて実施した。

【表3】

ガス混合物 ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$)	初期温度 (°C)	CH_4 の 変換率 (%)	COの 選択率 (%)	H_2 の 選択率 (%)	最高温度 (°C)
2/1/20	500	26.2	0	0	554
2/1/20	500	32.5	20.1	48	762
2/1/20	750	60.3	71.8	78.8	769
2/1/4	750	64	80.4	91.2	872

10

20

【0048】

$\text{LaFe}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ （比較としての例4）のCPO試験

例4で調製された触媒は、 $\text{LaFe}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ である。触媒は、全ての反応条件でメタン変換率ならびにCOおよび H_2 選択率が極めて低いことを示す。これは、水素流中または反応条件（500℃および750℃での2/1/20および2/1/4（体積/体積）のメタン/酸素/ヘリウム（滞留時間=0.2秒）ならびに750℃での2/1/1のメタン/酸素/ヘリウム（滞留時間=0.33秒））での活性化段階の間に触媒が還元されないという事実による。

【表4】

ガス混合物 ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$)	初期温度 (°C)	CH_4 の 変換率 (%)	CO の選択率 (%)	H_2 の選択率 (%)	最高温度 (°C)
2/1/20	500	27.9	8.3	27.7	578
2/1/20	750	36.9	31.2	39.9	827

30

40

【0049】

$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.25}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ （例2）のエイジングCPO試験

例2（ $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.25}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ ）で調製された触媒の持続試験の触媒作用の結果を図4に報告する。図4は、500℃および750℃での操作時間中の $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.25}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ 触媒のCPO試験（変換率、選択率）を示す。試験を、それぞれ、0.2秒の滞留時間で500℃および750℃で2/1/20および2/1/4（体積/体積）のメタン/酸素/ヘリウムを用いて実施した。

【0050】

全ての事例で、失活は、操作時間中には観察されない。750℃で、メタン変換率は、

50

ほぼ90%であり、COおよび水素の選択率は、それぞれ94および92%である。その結果を、市販触媒、すなわち900℃で焼成されたアルファ Al_2O_3 上のPt0.5重量% (0.5wt% Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) の結果と比較した。市販の触媒の持続試験の結果は、 $\text{La}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.25}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ のCPO試験と同じ条件で実施される。2種の触媒間の比較は、次の表に記載されている。ペロブスカイトCPO物質は、市販の製品と同じ性能と安定性を示す。

【表5】

ガス混合物 ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$)	初期温度 ($^{\circ}\text{C}$)	操作時間 (時間)	CH_4 の 変換率 (%)	COの 選択率 (%)	H_2 の 選択率 (%)	最高温度 ($^{\circ}\text{C}$)
市販の触媒: Pt (0.5wt%)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$						
2/1/20	500	1	44.7	31.2	76.5	614
2/1/20	500	40	37.7	24.2	65.8	620
2/1/4	750	1	91.2	96.6	92.6	842
2/1/4	750	40	87.7	95.7	93.4	935
ペロブスカイト触媒: $\text{La}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.25}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$						
2/1/20	500	1	53.6	30.4	65.8	646
2/1/20	500	40	56.0	31.0	67.0	650
2/1/4	750	1	88	94.4	91.8	880
2/1/4	750	40	96.9	93.6	91.7	890

【0051】

本発明のペロブスカイト触媒の利点は、厳しい反応条件での耐熱安定性、短い滞留時間での高い活性、RhとNiとの間の相乗効果の存在である。

【図面の簡単な説明】

【0052】

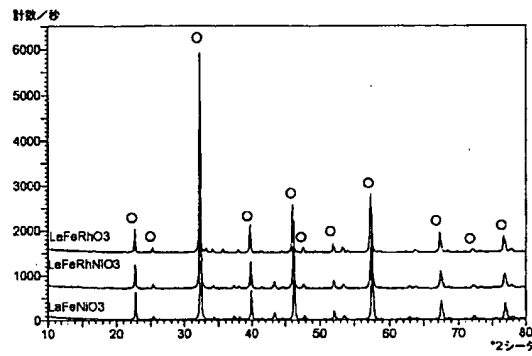
【図1】本発明と比較例の触媒のXRDパターンである。

【図2】本発明の触媒のXRDパターンである。

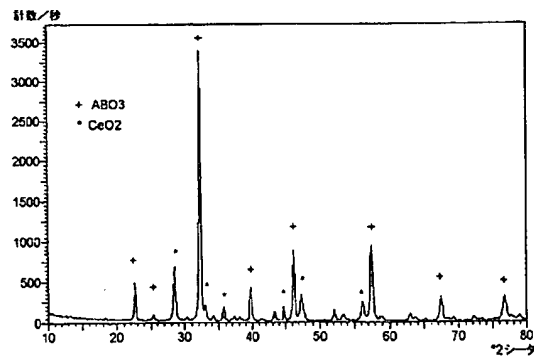
【図3】本発明の触媒のXRDパターンである。

【図4】本発明の触媒の接触部分酸化試験の結果を開示するグラフである。

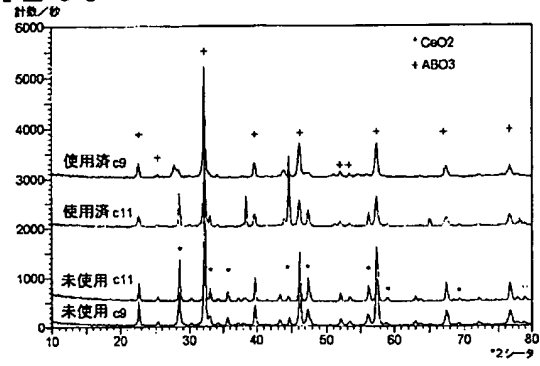
【図1】



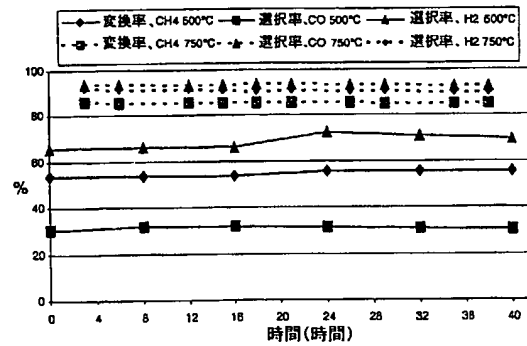
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(74)代理人 100088688

弁理士 中村 誠

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 フランセスコ・バジレ

イタリア国、88068 カタンツァーロ、ピア・エイ・ベスフッシ 28

(72)発明者 ジュゼッペ・フォルナサリ

イタリア国、40141 ボローニャ、ピア・ジー・デ・アルボルノーツ 10

(72)発明者 アンジェロ・パッカーリ

イタリア国、40127 ボローニャ、ピア・ベレティーニ 16

(72)発明者 バスカル・テル・ガロ

フランス国、91410 ドゥルダン、リュ・ドゥ・ラ・シャベル・サンローラン 5

(72)発明者 ダニエル・ガリ

フランス国、78180 モンティギュー・ル・アルトヌー、アレ・ダンジュ 2

Fターム(参考) 4G048 AA03 AB02 AC08 AD03 AD08 AE07

4G069 AA02 AA08 BB06A BB06B BC08A BC09A BC12A BC15A BC16A BC20A

BC24A BC30A BC34A BC38A BC42B BC45A BC62A BC65A BC66B BC67B

BC68B BC69A BC71B CC17 FB09